

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3201731 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 32 01 731.6
㉑ Anmeldetag: 21. 1. 82
㉒ Offenlegungstag: 28. 7. 83

⑤① Int. Cl. 3:
C 08 K 5/55

C 08 J 3/24
C 09 J 3/00
A 61 L 15/00
A 61 L 17/00
A 61 K 6/00
A 61 K 6/08
C 04 B 37/00
C 03 C 27/10

DE 3201731 A1

㉑ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉒ Erfinder:
Ritter, Wolfgang, Dipl.-Chem.Dr., 4000 Düsseldorf,
DE

Behördeneigentlich

⑤④ »Aerob härtende Kunststoffmassen«

Geschildert werden aerob härtende Kunststoffmassen, wie Gießharze, Füllstoffe und insbesondere Reaktionsklebstoffe auf Basis polymerisierbare ethylenische Doppelbindungen enthaltender Systeme und Organo-Borverbindungen als Polymerisations-Initiatoren. Die härtbaren Kunststoffmassen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie polymere Organo-Borverbindungen enthalten, die als Substituenten an einer gegen Luftzutritt stabilen Polymermatrix Borwasserstoff- und/oder Organo-Borreste aufweisen. Bevorzugt enthalten die polymeren Organo-Borverbindungen als Substituenten Organo-Borreste mit Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylgruppen, die auch noch eine Borhydridbindung aufweisen können. Das besonders zweckmäßige mittlere Molekulargewicht der Polymermatrix liegt im Bereich von etwa 300 bis 500000. Geschildert ist weiterhin die Verwendung dieser Kunststoffmassen als Reaktionsklebstoffe bzw. Füllmaterial auf technischem wie auf medizinischem bzw. dentalmedizinischem Gebiet. (32 01 731)

DE 3201731 A1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Aerobhärtende Kunststoffmassen, wie Gießharze, Füll-
stoffe und insbesondere Reaktionsklebstoffe auf Basis
5 polymerisierbare ethylenische Doppelbindungen enthalten-
der Systeme und Organo-Borverbindungen als Polymerisa-
tionsinitiatoren dadurch gekennzeichnet, daß sie polyme-
re Organo-Borverbindungen enthalten, die als Substituen-
ten an einer gegen Luftzutritt stabilen Polymermatrix
10 Borwasserstoff- und/oder Organo-Borreste aufweisen.
2. Kunststoffmassen nach Anspruch 1 dadurch gekennzeich-
net, daß in der polymeren Organo-Borverbindung die bor-
haltigen Reste über vorwiegend B-C-Bindungen an die
15 Polymermatrix gebunden sind.
3. Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 und 2 dadurch ge-
kennzeichnet, daß in der polymeren Organo-Borverbindung
als Substituenten Organo-Borreste mit Alkyl-, Cycloal-
20 kyl- und/oder Arylgruppen vorliegen, die auch noch eine
Borhydridbindung aufweisen können.
4. Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 bis 3 dadurch ge-
kennzeichnet, daß die einzelnen Kohlenwasserstoffreste
25 in den die Polymermatrix substituierenden Organo-Bor-
resten jeweils bis zu 25 C-Atome, vorzugsweise bis zu 15
C-Atome aufweisen.
5. Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 bis 4 dadurch ge-
30 kennzeichnet, daß die Polymermatrix ein mittleres Mole-
kulargewicht im Bereich von etwa 150 bis 3 000 000, vor-
zugsweise im Bereich von etwa 300 bis 500 000 und insbe-
sondere im Bereich von etwa 300 bis 10 000 aufweist.

3201731

3201731

D 6461

- 45 -
- 2 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

6. Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß als Polymermatrix ein ethylenische Doppelbindungen aufweisendes Oligomeres bzw. Polymeres vorliegt, dessen Doppelbindungen wenigstens anteilsweise durch Einführung der borhaltigen Substituenten mittels Hydroborierung zu gesättigten Bindungen umgewandelt sind.
7. Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens 30 %, vorzugsweise wenigstens 50 % und insbesondere wenigstens 80 % der in der Polymermatrix ursprünglich vorhandenen ethylenischen Doppelbindungen hydroboriert sind.
8. Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix überwiegend C-C-Bindungen in den Polymerketten aufweist.
9. Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix geradkettige oder verzweigte Struktur aufweist.
10. Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix ein ethylenische Doppelbindungen aufweisendes Polymerisat oder Copolymerisat, Polykondensat oder ein entsprechendes Polyadditionsprodukt ist.
11. Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix vor der Hydroborierung eine Jodzahl im Bereich von etwa 1 bis 500, vorzugsweise im Bereich von etwa 5 bis 100 und insbesondere im Bereich von etwa 8 bis 50 aufweist.

12. Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, daß die der Hydroborierung unterworfenen Doppelbindungen der polymeren Organo-Borverbindung in der Hauptkette und/oder in Seitenketten vorliegen.

5

13. Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, daß als Polymermatrix Oligomere oder Polymere mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, hergestellt durch Dien-Polymerisation oder Copolymerisation von Dienen mit olefinisch ungesättigten Monomeren, vorliegen.

10

14. Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, daß als Polymermatrix olefinisch ungesättigte Polyester eingesetzt worden sind, deren Doppelbindungen bevorzugt wenigstens anteilsweise seitenständig vorliegen.

15

15. Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 bis 14 dadurch gekennzeichnet, daß sie als 2-Komponenten-Klebstoffe vorliegen, die neben einer polymerisierbare Monomere mit ethylenischen Doppelbindungen enthaltenden Komponente (A) das Startsystem (B) auf Basis der polymeren Organo-Borverbindung enthalten.

20

16. Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 bis 15 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A und/oder B bei Raumtemperatur fließ- bzw. streichfähig sind.

25

30

35



17. Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 bis 16 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A ein radikalisch polymerisierbares Klebersystem auf Basis von Derivaten - vorzugsweise Estern und/oder Säureamiden - der Acrylsäure und/oder von α -substituierten Acrylsäuren ist, das vorzugsweise diese polymerisierbaren Komponenten in homogener Abmischung mit Polymeren enthält.

18. Verwendung der Kunststoffmassen nach Ansprüchen 1 bis 16 als Reaktionsklebstoffe zum Verbinden von Metall, Holz, Glas, Keramik und/oder Kunststoffen, als chirurgisches Bindemittel zum Verbinden von hartem Gewebe, insbesondere Knochen, gewünschtenfalls mit Metallen oder Kunststoffen, oder als dentalmedizinisches Binde- und Füllmaterial.

20

25

30

35

3201734

Henkelstrasse 67
4000 Düsseldorf

- 5 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

Düsseldorf, den 19.1.1982

Dr. HF/Gö.

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6461

"Aerob härtende Kunststoffmassen"

Die Erfindung bezieht sich auf aerob härtende Kunststoffmassen, die beispielsweise als Gießharze oder Füllstoffe, insbesondere aber als Reaktionsklebstoffe Verwendung finden können. Im allgemeinen liegen diese Massen als lagerstabile Mehrkomponentensysteme vor, die zur formgebenden Verarbeitung miteinander vermischt oder in anderer Weise vereinigt werden und dann bei Luftzutritt härten. Beispielfhaft sei auf Reaktionsklebstoffe verwiesen, die eine erste Komponente mit ethylenisch ungesättigten Monomeren neben einer zweiten Komponente - dem Härter - enthalten, wobei nach Vereinigung dieser Komponenten an der Luft die Härtung durch radikalische Polymerisation eintritt. Die Erfindung wird im folgenden anhand solcher mehrkomponentiger Klebstoffsysteme geschildert, gilt jedoch sinngemäß auch für andere aerob härtende Kunststoffmassen.

Klebstoffe, die durch Polymerisation von ethylenische Gruppen enthaltende Verbindungen härten, sind seit langem bekannt. Diese lassen sich beispielsweise aus Methacrylsäureestern bzw. aus anderen Derivaten von Acrylsäure oder α -substituierten Acrylsäuren durch Zusatz von Peroxiden bzw. Hydroperoxiden und weiteren Hilfsmitteln herstellen. Die Klebstoffkomponente besteht üb-

licherweise aus der Lösung eines Elastomeren in einem Monomeren. Soll die Härtung bei Raumtemperatur oder nur mäßig erhöhten Temperaturen stattfinden, so müssen Beschleuniger für den Peroxidzerfall eingesetzt werden, üblicherweise aromatische Amine oder eine Schiffsche Base.

Für spezielle Anwendungsgebiete, insbesondere für dentalmedizinische oder chirurgische Anwendungen, sind Binde- und Füllmittel bekannt, die neben (Meth)-acrylsäureestern und weiteren ethylenische Doppelbindungen enthaltenden Reaktionspartnern als Härterkomponente Trialkylborverbindungen einsetzen. Derartige Trialkylborverbindungen lösen die Polymerisation bei Luftzutritt unter Normaltemperatur aus, sie weisen aber den Nachteil auf, leicht entzündlich zu sein, sodaß die Handhabung dieser Reaktionmassen bzw. Klebstoffe erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Man hat versucht, diesen Nachteil dadurch zu beseitigen, daß man die Trialkylborverbindungen mit 0,3 bis 0,9 Mol Sauerstoff umgesetzt hat. Auch ist versucht worden, die Trialkylborverbindungen mit Aminen umzusetzen, um so die Selbstentzündlichkeit herabzusetzen. Durch diese Maßnahmen wird die Zündtemperatur zwar in einen Bereich von 0 bis 70 °C verschoben, gleichwohl bleibt eine erhebliche Unsicherheit bei der Handhabung derartiger Mischungen. Außerdem ist die Reaktivität dieser Derivate stark vermindert.

Freie Boralkylverbindungen werden bei Zutritt von überschüssigem Sauerstoff zu Borsäureestern oxidiert, die nicht mehr polymerisationsauslösend wirken. Die Anwendung und insbesondere auch die Dosierung bisher bekannter Boralkyle als Initiatoren erfordert - ebenso wie selbstverständlich auch der Herstellungsprozeß - völligen Sauerstoffausschluß. Konkret muß die jeweils be-

nötigte Substanzmenge unter Inertgas in völlig dichte Gefäße abgepackt und Sauerstoffzutritt zum Vorratsgefäß ausgeschlossen werden. Die portionierten Boralkyle sind quantitativ zu verbrauchen. Die bisher beschriebenen Systeme eignen sich damit nicht für allgemeine konstruktive Verklebungen beispielsweise beim Verbinden von Metall, Holz, Glas, Keramik und/oder Kunststoffen. Aber auch ihr Einsatz auf den genannten Spezialgebieten unterliegt beträchtlichen Einschränkungen.

10

Die vorliegende Erfindung geht von der Aufgabe aus, aerob härtende Kunststoffmassen zu schaffen, die insbesondere auch schon bei Raumtemperatur und Luftzutritt härten, sich dabei gefahrlos handhaben lassen und bei praktikablen Topfzeiten zu guten Materialeigenschaften, beispielsweise zu guten Verklebungen, führen. Die Erfindung will dabei insbesondere zweikomponentige Systeme schaffen, die beispielsweise auf dem Gebiet der Füllstoffe, der Gießharze und insbesondere aber der Klebstoffe neuartige Arbeitsmöglichkeiten eröffnen. Im engeren Sinne geht die Erfindung von der Aufgabe aus, neuartige Härter auf Basis von Organoborverbindungen einzusetzen, die mit ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Reaktionskomponenten unter den angegebenen Bedingungen reagieren.

25

Die Erfindung betrifft damit beispielsweise zweikomponentige Reaktionsklebstoffe, die nach Vermischung von Härter und polymerisierbarer Komponente appliziert werden können. In den Rahmen der Erfindung fallen aber auch die sogenannten "No-Mix-Klebstoffe" oder "Acrylat-Klebstoffe der zweiten bzw. dritten Generation" (vgl. hierzu "Adhesives Age" 1976 Nr. 9, 21 bis 24 sowie "Adhesion", Nr. 3 1981, 156 bis 161). Hier kann auf die getrennte Vermischung der Klebstoffkomponente und der Härterkomponente

35

- verzichtet werden. Zur Anwendung wird vielmehr die Initiator-
komponente in dünner Schicht auf eine oder beide
der zu verklebenden Oberflächen aufgebracht. Nach einer
Wartezeit, die bis zu Stunden betragen kann, wird die
Klebstoffkomponente aufgetragen. Die Verklebung erfolgt
durch Fixierung der Teile in der gewünschten Position.
Die Erfindung geht weiterhin von der Aufgabe aus, Klebstoffe
bzw. Füllstoffe zu finden, die sich bei gefahrloser
Handhabung als Klebmittel im dentalmedizinischen
Bereich sowie als Binde- und Klebmittel in der Chirurgie
einsetzen lassen. Insbesondere sollen diese Reaktions-
klebstoffe sich auch auf Metallflächen verwenden lassen
und für die Klebung von Knochen bzw. Zähnen oder sonstigem
harten lebenden Gewebe geeignet sein.
- Die Erfindung will insbesondere eine neue Härterkomponente
auf Basis von Organoborverbindungen zur Verfügung stellen,
die bei der Zugabe zu polymerisierbaren Monomeren durch
Oxydation mit Luftsauerstoff eine schnelle und leicht steuerbare
Polymerisation auslösen. Im Gegensatz zu den bisher bekannten
Systemen sollen die neuen Organoborverbindungen als solche kaum
oder nicht sauerstoffempfindlich, in gar keinem Fall aber selbst-
entzündlich sein. Die Erfindung will insbesondere auch solche
Härter auf Basis von Organoborverbindungen zur Verfügung stellen,
die bei der Lagerung an Luft unter Normaltemperaturen stabil
bleiben und dennoch bei Zugabe zu polymerisierbaren Monomersystemen
spontan die Polymerisation auslösen.
- Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend in einer ersten
Ausführungsform aerob härtende Kunststoffmassen, wie Gießharze,
Füllstoffe und insbesondere Reaktionsklebstoffe auf Basis
polymerisierbarer ethylenischer Doppelbindungen enthaltender
Systeme und Organoborverbindungen.

- 9 -

dungen als Polymerisationsinitiatoren, wobei das Kennzeichen der Erfindung darin liegt, daß als Härter polymere Organoborverbindungen vorliegen, die als Substituenten an einer gegen Luftzutritt stabilen Polymermatrix Borwasserstoff- und/oder Organoborreste aufweisen. Diese borhaltigen Reste sind vorzugsweise über B-C-Bindungen an die Polymermatrix gebunden. Sofern diese borhaltigen Reste nicht den Boranrest $-BH_2$ selber darstellen, sind diese borhaltigen Substituenten der Polymermatrix in einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform ihrerseits am Bor mit wenigstens einer weiteren B-C-Bindung an einen oder mehrere organische Reste gebunden. Bevorzugte Reste sind hier Kohlenwasserstoffreste, die allerdings auch Heteroatome insbesondere O, N und/oder S enthalten können. Geeignete Substituenten am Bor sind insbesondere Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylreste, die in einer oder in den beiden nicht durch die Polymermatrix besetzten Valenzen des Bors vorliegen können. Liegen solche von Wasserstoff abweichenden organischen Reste in beiden Borvalenzen vor, so können sie ihrerseits zu einem Ring-system geschlossen sein.

Der Kern der Erfindung liegt damit in der Verwendung einer neuen Klasse oligomerer bzw. polymerer Organoborverbindungen als Polymerisationsinitiatoren bzw. als Härter für die ethylenische Doppelbindungen enthaltenden polymerisierbaren Systeme. Gegenüber herkömmlichen Boralkylhärttern besitzen die erfindungsgemäß eingesetzten oligomeren bzw. polymeren Borverbindungen wesentliche Vorteile. Sie sind nicht selbst-entzündlich und stellen geringe Anforderungen bei der Lagerung. Die Aktivität dieser Härter bleibt selbst bei längerer Lagerung an der Luft erhalten. Die Verträglichkeit der polymerisierbaren Komponente mit dem Härter kann durch geeignete Ausgestaltung der Polymermatrix für jeden Fall leicht sicher-

3201731



D 6461

- 6 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

- 10 -

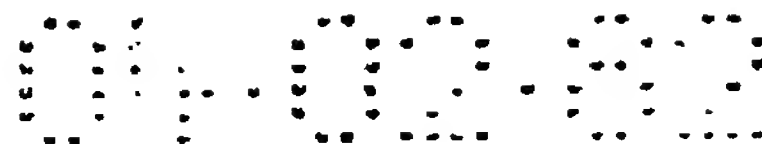
gestellt werden. Im allgemeinen ist die zur Härtung der Monomerkomponente benötigte Menge der oligomeren bzw. polymeren Organoborverbindung äußerst niedrig.

- 5 Die erfindungsgemäß als Polymerisationsinitiatoren eingesetzten Borverbindungen können in einfacher Weise erhalten werden, indem Oligomere bzw. Polymere, die additionsbereite Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten, der Hydroborierung unterworfen und hierdurch die borhaltigen
- 10 Reste an wenigstens einem Teil der additionsbereiten Doppelbindungen eingeführt werden. Zur Hydroborierung geeignet sind sowohl das Diboran als auch mono- oder disubstituierte Borane, d. h. Verbindungen der allgemeinen Formel R_1R_2BH , wobei in dieser Formel R_1 ein organischer Rest, bevorzugt ein Kohlenwasserstoffrest, und R_2
- 15 Wasserstoff oder ebenfalls ein organischer Rest ist, der mit R_1 gleich oder von ihm verschieden sein kann oder auch mit R_1 und dem Bor gemeinsam ein Ringsystem bildet.
- 20 Polymere Organoborverbindungen der erfindungsgemäß eingesetzten Art sind als solche bisher nicht beschrieben. In der Literatur finden sich vereinzelte Hinweise auf ihre intermediäre Bildung bei der Synthese bestimmter polymerer Verbindungen. Verwiesen wird beispielsweise
- 25 auf "Makromol. Chem." 178, 2837 bis 2842 (1977). Beschrieben werden hier die Synthese und Strukturuntersuchung des Poly(1-hydroxytetramethylen)s durch Hydroborierung des 1,4-Polybutadiens mit 9-Borabicyclo[3.3.1]-nonan (9-BBN) mit unmittelbar anschließender Oxidation
- 30 und Hydrolyse der intermediär gebildeten polymeren Organoborverbindung zum hydroxylierten Kohlenwasserstoffpolymeren. Eine Isolierung der im lösungsmittelhaltigen Reaktionsgemisch intermediär entstehenden polymeren Organoborverbindung hat nicht stattgefunden. Entsprechend
- 35 werden keine Angaben über die Eigenschaften des borhal-

- M -

- tigen Polymeren gemacht. Die Erfindung geht von der überraschenden Erkenntnis aus, daß die Fixierung der geschilderten borhaltigen Reste an einer an sich gegen Zutritt von Luftsauerstoff stabilen oligomeren oder polymeren Matrix zu einem neuen Typ von Organoborverbindungen führt, der sich in technisch wesentlichen Eigenschaften von den bisher beschriebenen und in Sonderfällen auch genutzten Boralkylverbindungen unterscheidet. Besonders auffallend ist die relative Stabilität der erfindungsgemäß beschriebenen polymeren bzw. oligomeren Organoborverbindungen gegen Zutritt von Luftsauerstoff, wodurch ihre praktische Handhabung und Verwendung als Polymerisationsinitiatoren wesentlich erleichtert wird.
- 15 Die der Hydroborierung zugängliche ethylenische Doppelbindungen aufweisende Polymermatrix kann je nach Struktur und Molekulargewicht niedrigviskos fließfähig bis fest sein. Ihr mittleres Molekulargewicht kann bis zu Werten von einigen Millionen reichen und liegt üblicherweise im Bereich von etwa 150 bis 3 Millionen. Niedrigere Werte innerhalb dieses Bereiches sind häufig bevorzugt, beispielsweise solche im Bereich von etwa 300 bis 500 000 und insbesondere solche im Bereich von etwa 500 bis 10 000. Für einige Anwendungszwecke - beispielsweise auf dem Gebiet der Reaktionsklebstoffe - kann es wünschenswert sein, daß die Polymermatrix und auch die daraus gewonnenen polymeren Organoborverbindungen bei Raumtemperatur viskos fließfähig bzw. streichfähig sind. Hier können beispielsweise Molekulargewichte der Polymermatrix im Bereich von etwa 300 bis 3000 besonders geeignet sein. Für die Wirksamkeit der erfindungsgemäß eingesetzten polymeren Organoborverbindungen als Initiatoren ist das allerdings keine Voraussetzung. Im Gegen

3201731



D 6461

- 4 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

- 12 -

teil kann die Lagerstabilität von bei Raumtemperatur festen entsprechenden polymeren Organoborverbindungen besonders gut sein.

- 5 Die polymere Matrix kann vor der Hydroborierung in beliebig starkem Ausmaß ethylenisch ungesättigt sein. Bevorzugt sind entsprechende Materialien, die vor der Hydroborierung eine Jodzahl im Bereich von etwa 1 bis 500 aufweisen. Innerhalb dieses Bereiches sind besonders
- 10 bevorzugte Werte der Jodzahl von etwa 5 bis 100 und insbesondere von etwa 8 bis 50.

- Die der Hydroborierung zugänglichen ethylenischen Doppelbindungen können im Ausgangspolymeren in der Hauptkette und/oder in Seitenketten-Substituenten vorliegen.
- 15 Bei einzelnen im Folgenden noch zu schildernden polymeren Typen bieten sich insbesondere in Seitenketten-Substituenten vorliegende Doppelbindungen für die Hydroborierung zum Polymerisationsinitiator an.

- 20 Die Polymermatrix kann vor der Hydroborierung geradkettige oder verzweigte Struktur aufweisen, aber auch polymere Materialien mit vernetzter Struktur sind nicht ausgeschlossen. Während die zuerst genannten Polymertypen
- 25 zur Einführung der borhaltigen Gruppen üblicherweise in Lösungsmitteln umgesetzt werden, können unlösliche vernetzte Polymere, die noch reaktive Doppelbindungen aufweisen in feinstverteiltem, vorzugsweise in Lösungsmitteln gequollenem Zustand der Umwandlung zur borhaltigen
- 30 Matrix unterworfen werden. Hier kann beispielsweise die Umsetzung in Suspension bzw. Dispersion des feinstteiligen vernetzten Matrixmaterials in einem inerten Lösungsmittel vorgenommen werden. Es fällt schließlich in
- 35 Matrixausgangsmaterialien im Rahmen der Hydroborierung -

insbesondere bei der Umsetzung mit Diboran - über das eingeführte Bor und seine mehreren Valenzen einer wenigstens partiellen Vernetzung zugeführt werden.

- 5 Als Polymermatrix eignen sich grundsätzlich alle Polymertypen, soweit sie der Hydroborierung zugängliche Doppelbindungen aufweisen und keine reaktiven Gruppen besitzen, die bei der Einführung der borhaltigen Gruppen in das Polymermaterial zu unerwünschten Nebenreaktionen
10 führen.

- Im Rahmen der Erfindung ist es dabei durchaus möglich, daß bei der Einführung der borhaltigen Reste in die Polymermatrix nicht nur ethylenische Doppelbindungen
15 hydroboriert werden, sondern daß ein Anteil des borhaltigen Reagenzes auch mit anderen funktionellen Gruppen der Polymermatrix abreagiert. Als solche Gruppen sind beispielsweise Ketogruppen, Amidgruppen, Epoxidgruppen, und gegebenenfalls auch Estergruppierungen zu
20 nennen. Wesentlich ist für die Einhaltung der erfindungsgemäßen Lehre lediglich, daß auch ein hinreichender Anteil der ethylenischen Doppelbindungen der Hydroborierungsreaktion unterliegt, sodaß die bororganischen Reste mit aerober Initiatorwirkung in ausreichendem Maße in
25 der Polymermatrix ausgebildet werden.

- Das Polymermaterial kann durch Polymerisation bzw. Copolymerisation olefinisch ungesättigter Komponenten, durch Polykondensation oder durch Polyaddition hergestellt
30 worden sein. Durch an sich bekannte geeignete Auswahl der die Polymeren aufbauenden Monomertypen wird der erwünschte Gehalt an reaktiven Doppelbindungen für die anschließende Hydroborierung im Polymermaterial sichergestellt. Besonders geeignet können als Polymermatrix
35 ungesättigte Oligomere bzw. Polymere sein, die durch



- 14 -

Polykondensation erhalten worden sind. In Betracht kommen hier alle bekannten Polykondensattypen wie Polyester, Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane und dergleichen. Geeignet sind aber auch
5 Oligomere bzw. Polymertypen, die durch Polyaddition erhalten werden.

Bevorzugt werden die Oligomeren bzw. Polymeren wie folgt hergestellt:

10

a) Durch Polymerisation von einem oder mehreren Dienen beziehungsweise Copolymerisation solcher Diene mit - Olefinen.

15 b) Durch Polymerisation von Diolefinen, die im Molekül unterschiedliche reaktive olefinische Gruppen enthalten, beziehungsweise durch Copolymerisation solcher Di-Olefine mit α -Olefinen.

20 c) Durch Polymerisation von Vernetztern (mehrfach olefinisch ungesättigte Monomere) beziehungsweise durch Copolymerisation solcher Vernetzer mit α -Olefinen.

d) Durch Polyaddition von olefinische Gruppen enthal-
25 tenden cyclischen Ethern oder Iminen.

e) Durch Polykondensation von Olefingruppen enthaltenden Dicarbonsäuren mit Diolen oder Diaminen.

30 f) Durch Polykondensation von Dicarbonsäuren mit Olefingruppen enthaltenden Diolen oder Diaminen.

Die Polymerisation, Polyaddition beziehungsweise Polykondensation kann mit oder ohne Regelung des Molekulargewichts durchgeführt werden. Die entstehenden Produkte
35

sind je nach der gewählten Monomerkombination und/oder Reglerkondensation niedrig-viskos bis fest. Im einzelnen gilt hier das allgemeine Fachwissen der Polymerchemie. Im folgenden wird - ohne Beschränkung der Erfindung auf
5 die speziell genannten Komponenten - eine Aufzählung von monomeren Reaktanten gegeben, die bei der Herstellung der olefinische Gruppen enthaltenden Oligomeren beziehungsweise Polymeren eingesetzt beziehungsweise mit- verwendet werden können.

10

 α -Olefine:

Unsubstituierte geradkettige und/oder verzweigte α -Olefine mit 2 bis 25 C-Atomen, insbesondere mit 2 bis 10
15 C-Atomen, Vinylderivate wie Vinylester - zum Beispiel Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylbenzoat, aber auch substituierte Verbindungen wie Vinyl-2-ethylhexoat, Vinyl-dichloracetat, Vinylcyanacetat, Vinyl- β -butoxypropionat, α -Methyl-vinylacetat und dergleichen, Vinylether
20 - zum Beispiel Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinyl-n-butylether, Vinylcyclohexylether, N-Vinyl-substituierte Verbindungen - beispielsweise Vinylpyrrol, Vinylcarbazol, Vinylindol, Vinylimidazol, Vinyl-diphenylamin, Vinyl-phenyl- α -naphthylamin und dergleichen, N-Vinylsäureamide, -imide beziehungsweise N-Vinyl-lactame -
25 zum Beispiel Vinylpyrrolactam, Vinyl-3-methylpyrrolidon, Vinyl-N-acetylanilin, Vinylsuccinimid, Vinyl- α -imid, Vinylmethylacetamid, Vinylpyridin-Verbindungen - zum Beispiel 2-,3- beziehungsweise 4-methyl-Vinyl-
30 pyridin, 5-Ethyl-2-Vinylpyridin und dergleichen, S-Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl-substituierte Sulfide, Vinylthiolester, Vinylsulfoxide und Vinylsulfene, Vinylhalogenide, zum Beispiel Vinylchlorid,

D 6461

- 12 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

Acrylverbindungen wie Acrolein, Acrylsäure, Acrylsäure-
derivate insbesondere Ester beziehungsweise Amide der
Acrylsäure und Acrylnitril.

5 Diene:

Geeignete Monomere sind beispielsweise 1,3-Butadien,
Isopren, Cyclopentadien, Chloropren, 1,3-Pentadien, 2,3-
Dimethylbutadien, 1,3-Hexadien oder 2,4-Hexadien.

10

Diolfine:

Diallylverbindungen beispielsweise Diallylsulfid, Di-
allylphthalat oder Diallylisocyanurat, ungesättigte
15 Ester aus ungesättigten Monocarbonsäuren und Diolen
beziehungsweise ungesättigte Amide aus ungesättigten
Carbonsäuren und Diaminen. Beispiele ungesättigter
Carbonsäuren sind etwa Acrylsäure, Methacrylsäure,
Crotonsäure oder Undecylensäure.

20

Olefinische Gruppen tragende cyclische Ether:

Geeignet sind beispielsweise vinyl-substituierte Epoxide
beziehungsweise entsprechend substituierte cyclische
25 Ether mit mehr als 2 benachbarten Kohlenstoffatomen im
Ring, Glycidylester ungesättigter Säuren wie Tetra-
hydrophthalsäure, Diglycidylester oder Verbindungen wie
Vinylcyclohexenepoxid. Durch kationisch initiierte Re-
aktion - beispielsweise mittels Borfluorid oder seinen
30 Komplexverbindungen - wird unter Öffnung des Ringethers
die Polymerisation beziehungsweise Polyaddition ausge-
löst. Die entstehenden oligomeren beziehungsweise poly-
meren Verbindungen enthalten die olefinischen Verbin-
dungen zur nachfolgenden Reaktion mit Boranen. In an-
35 sich bekannter Weise kann durch Copolymerisation mit

- 17 -

cyclischen Ethern beziehungsweise cyclischen Iminen, die keine funktionell reaktiven Olefingruppen im Molekül aufweisen, die Jodzahl im Oligomeren beziehungsweise Polymeren gesteuert werden.

5

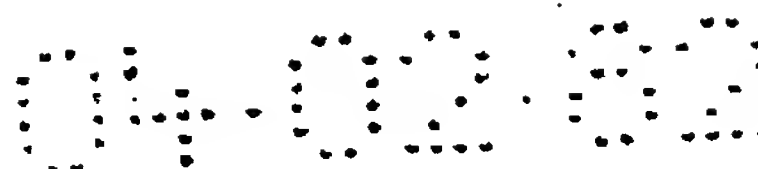
Ungesättigte Dicarbonsäuren:

Dicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Sorbinsäure, Alkenylbernsteinsäuren, zum
10 Beispiel n-Octadecenyl-8-bernsteinsäure und Alkenylbernsteinsäureanhydride, Alkarylbernsteinsäureanhydride zum Beispiel n-Octadecenyl-8-bernsteinsäureanhydrid, n-Octadecenyl-8-bernsteinsäureanhydrid.

15 Ungesättigte Diöle:

2,5-Dimethyl-3-hexen-2,5-diol, 2-Buten-1,4-diol sowie Diöle, die eine olefinisch ungesättigte Funktion in einem Seitenkettensubstituenten enthalten. Analoges gilt
20 für ungesättigte Diamine.

Als gesättigte Dicarbonsäuren, Diöle beziehungsweise Diamine können alle bekannten Verbindungen der genannten Art eingesetzt werden, beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure,
25 Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Terephthalsäure, 2,3-Pyridin-Dicarbonsäure, 2,3-Chinolin-Dicarbonsäure, Diphenyldicarbonsäure und dergleichen. Beispiele für gesättigte Diöle sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, 1,3-Butylenglykol, 1,4-Butylenglykol,
30 1,4-Cyclohexandimethanol, 2-Methyl-1,4-butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Décandiol und dergleichen. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Propylendiamin-1,2, Propyl-



D 6461

- 14 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

- 18 -

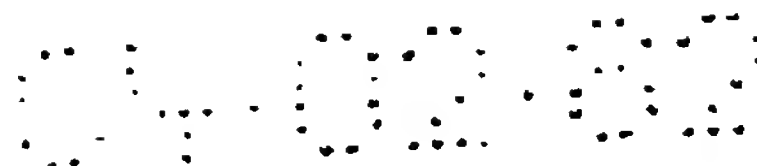
lendiamin-1,3, Hexamethylendiamin, 1,5-Diaminopentan,
1,8-Diaminooctan, Diaminotoluol, 4,4'-Diamino-diphenyl-
methan und vergleichbare Diamine.

- 5 Für alle im Rahmen der Erfindung zum Einsatz kommenden
Oligomeren bzw. Polymeren gilt, daß sie gegenüber dem
Zutritt von Luftsauerstoff wenigstens unter Normal-
temperatur beständig sind. Sie sind häufig überwiegend
10 durch Ketten bzw. Kettenanteile mit C-C-Bindungen auf-
gebaut, wenngleich das auch keineswegs Vorbedingung ist.
So sind beispielsweise Polyformale bekannte stabile
Polymertypen mit alternierenden -C-O-Bindungen, die
durch geeignete Modifizierung z. B. mit Seitenketten-
15 substituenten versehen werden können, in denen ethyle-
nische Doppelbindungen zur nachfolgenden Hydroborierung
vorliegen.

- Das Ausmaß der Hydroborierung an der Polymermatrix kann
20 im Rahmen der insgesamt vorliegenden Doppelbindungen
frei gewählt werden. Es hat sich allerdings als vorteil-
haft erwiesen, wenn wenigstens ein substantieller Anteil
dieser Doppelbindungen durch Einführung der borhaltigen
Substituenten umgesetzt wird. So sind in bevorzugten
25 Ausführungsformen der Erfindung wenigstens 30 % und vor-
zugsweise wenigstens 50 % der in der Polymermatrix ur-
sprünglich vorhandenen ethylenischen Doppelbindungen hy-
droboriert. Besonders geeignet sind solche polymeren Or-
ganoborverbindungen, in denen wenigstens 80 % vorzugs-
30 weise wenigstens 90 % oder sogar wenigstens 95 % der
ethylenischen Doppelbindungen der Umsetzung mit den bor-
haltigen Komponenten zugeführt worden sind. Ein prak-
tisch vollständig hydroboriertes Material ist in vielen
Fällen der bevorzugte Initiator im Sinne der erfindungs-
35 gemäßen Lehre.

- Zur Hydroborierung kommen neben Diboran (BH_3) Organoboranverbindungen in Betracht, die einen oder zwei organische Reste insbesondere Kohlenwasserstoffreste aufweisen. Bevorzugte organische Reste sind hier Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylreste, wobei zwei gegebenenfalls vorliegende Reste auch miteinander - unter Ein-
 5 schluß des Boratoms - zu einem Ring geschlossen sein können. Die substituierenden Kohlenwasserstoffreste weisen insbesondere jeweils nicht mehr als 25 C-Atome auf.
 10 Bevorzugt enthält jeder dieser Reste nicht mehr als etwa 12 bis 15 C-Atome.

- Eine besonders geeignete Klasse von Organoborverbindungen für die Herstellung der polymeren Initiator-
 15 te sind Organobor-monohydridverbindungen, insbesondere Dialkylmonohydride. Typische Vertreter solcher Borverbindungen sind beispielsweise 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan, Diisopinocampheylboran, Dicyclohexylboran, Thexylboran-(2,3-dimethyl-2-butylboran), 3,5-Dimethylborinan,
 20 Diisoamylboran. Unter diesen Verbindungen kann das zuerst genannte 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan aus praktischen Gründen bevorzugt sein. Die vorstehend genannten Verbindungen können beispielsweise aus Natriumborhydrid und Bortrifluorid mit geeigneten Olefinen oder Diolefinen
 25 hergestellt werden. Auch können zur Darstellung Diboran, dessen Ether- Amin- oder Sulfidkomplexe eingesetzt werden. Ganz allgemein gilt, daß bevorzugt mit solchen Organoborverbindungen zur Hydroborierung der Polymer-
 30 matrix gearbeitet wird, die bei Raumtemperatur eine hinreichende thermische Stabilität aufweisen und gegenüber der Einwirkung von Luftsauerstoff möglichst stabil sind.



- 20 -

Eine Zusammenstellung der Herstellungsmöglichkeiten geeigneter Borverbindungen findet sich in der Monographie Herbert C. Brown, "Organic Synthesis via Boranes" (1975) Verlag John Wiley & Sons, New York.

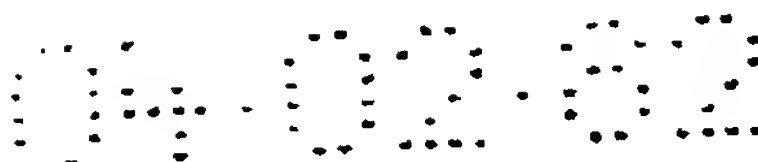
- 5 Zur Hydroborierung werden die ungesättigten Oligomeren bzw. Polymeren unter vollkommenem Sauerstoffausschluß durch Reaktion mit den ausgewählten Borhydridverbindungen zweckmäßig in Lösungsmitteln umgesetzt. Geeignet
- 10 sind hier die bekannten Lösungsmittel für Organoborverbindungen, insbesondere Tetrahydrofuran, oder Polyether wie Diethylenglykoldimethylether aber auch Ester, Halogenkohlenwasserstoffe und dergleichen.
- 15 Die oligomeren bzw. polymeren Borinitiatoren gemäß der Erfindung können dann durch Abziehen des Lösungsmittels isoliert werden. Sie sind je nach der Monomerzusammensetzung und dem Molekulargewicht viskos bis fest. Ihre Lagerung erfolgt zweckmäßigerweise im verschlossenen
- 20 Gefäß, bevorzugt unter Inertgas beispielsweise Stickstoff. In Substanz sind diese polymeren bzw. oligomeren Boralkylhärter gegenüber Luft relativ stabil. Ausgewählte Starter können beispielsweise einen Tag lang an der Luft in einer offenen Schale gelagert werden, gleichwohl
- 25 zeigen sie noch immer für die Aushärtung der olefinischen Komponente eine Reaktivität, die mit der frisch hergestellten oder unter Sauerstoffausschluß gelagerten Komponente praktisch identisch ist.
- 30 Zur Härtung der erfindungsgemäßen Reaktionsmassen setzt man von den beschriebenen polymeren Borinitiatoren etwa 0,1 bis 40 Gew.-% insbesondere etwa 0,1 bis 30 Gew.-% - jeweils bezogen auf den zu polymerisierenden Anteil - ein. Bevorzugt werden die polymeren Härter in Mengen von
- 35 etwa 0,5 bis 10 Gew.-% - bezogen auf den zu polymeri-

sierenden Anteil - verwendet.

Als polymerisierbare Bestandteile können in den erfindungsgemäßen Kunststoffmassen die zahlreichen bekannten Verbindungen mit polymerisierbarer ethylenischer Doppelbindung eingesetzt werden, die üblicherweise in beispielsweise Gießharzen, Füllstoffen und insbesondere in Reaktionsklebstoffen zur Verwendung kommen. Insbesondere geeignet sind dementsprechend die Ester von Acrylsäure und/oder α -substituierten Acrylsäuren, wie Methacrylsäure - im folgenden als (Meth)-acrylsäureverbindungen bezeichnet - mit monovalenten oder polyvalenten insbesondere zweiwertigen Alkoholen. Geeignet sind aber auch andere bekannte Derivate der (Meth)-acrylsäure, insbesondere die entsprechenden Säureamide, die am Amidstickstoff auch zum Beispiel mit Kohlenwasserstoffresten substituiert sein können. Weitere mögliche Substituenten in α -Stellung der (Meth)-acrylsäurederivate sind beispielsweise Halogen, insbesondere Chlor und/oder Brom, Cyan oder allgemein Alkylreste mit bis zu 10 C-Atomen.

Als Beispiele für (Meth)-acrylsäureester monovalenter Alkohole seien genannt: (Meth)-acrylsäuremethylester, (Meth)-acrylsäureethylester, (Meth)-acrylsäurebutylester, (Meth)-acrylsäureethylhexylester.

Beispiele entsprechender Ester mit polyvalenten Alkoholen sind solche mit Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykol und Trimethylolpropan, Di- und Mono(meth)-acrylsäureester von Glycerin, Di(meth)-acrylsäureester von Tri- und Tetraethylenglykol, von Di-, Tri-, Tetra- und Pentapropylenglykol, die Di(meth)-acrylsäureester von ethoxyliertem oder propoxyliertem Diphenylolpropan. Auch kommen (Meth)-acrylsäureester von Alkoholen in Frage, die sich von Dihydroxymethyltricyclo-



decan ableiten oder auch solche, die auf Basis von Tri-
cyclodecan hergestellt worden sind, wobei zwei alkoholi-
sche Funktionen im Ringsystem durch Umsetzung mit Dicar-
bonsäuren wie Maleinsäure oder auch Cyclohexandicarbon-
5 säure oder Terephthalsäure verlängert sind.

Weiterhin sind verwendbar Umsetzungsprodukte des Digly-
cidylethers von Diphenylolpropan mit Methacrylsäure
und/oder Acrylsäure. Auch sind Reaktionsprodukte von
10 Diisocyanaten oder Triisocyanaten, zum Beispiel Tolu-
ylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Isophoron-
diisocyanat, trimerisiertem Toluylenisocyanat und der-
gleichen mit Hydroxyalkyl-(meth)-acrylaten als polyme-
risierbare Bestandteile brauchbar.

15 Geeignet sind aber auch polymerisierbare Monomere wie
Vinylacetat, Vinylhalogenide, zum Beispiel Vinylchlorid,
Vinylbromid oder Vinylfluorid, Styrol, Diphenylbenzol,
Crotonsäure- und Maleinsäureester oder die sogenannten,
20 gegebenenfalls styrolisierten ungesättigten Polyester-
harze. Diese zuletzt genannten Verbindungen werden im
allgemeinen in Reaktionsklebstoffen nur in untergeord-
neter Menge, beispielsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%
der polymerisierbaren Bestandteile, mitverwendet.

25 Außerdem kommen in Betracht 2-Acryloyloxyethylphosphat,
2-Methacryloyloxyethylphosphat, Bis-2-acryloyloxyethyl-
phosphat, Bis-2-methacryloyloxyethylphosphat, Tris-2-
acryloyloxyethylphosphat, Tris-2-methacryloyloxyethyl-
30 phosphat und Säureamide wie etwa Dimethylenbis(meth)-
acrylamid, Tetramethylenbis(meth)acrylamid, Trimethyl-
hexamethylenbis(meth)acrylamid, Tri(meth)acryloyldi-
ethylentriamin und dergleichen mehr.

Häufig enthalten die polymerisierbaren Massen zusätzlich zu den polymerisierbaren Komponenten vorgefertigte Polymerisate wie Polymethyl(meth)-acrylat, Copolymere von Methyl(meth)acrylat, Polychloropren, chlórsulfo-
niertes Polyethylen, Nitrilkautschuke und Urethane zur Verstärkung bzw. Elastifizierung und gleichzeitig als Verdickungsmittel. Hierdurch wird die Verarbeitung der Massen, beispielsweise des Klebstoffes, erleichtert. Im einzelnen gelten die Angaben des einschlägigen Standes der
10 Technik.

In vielen Fällen ist es zweckmäßig oder notwendig, weitere Hilfsstoffe wie Füllstoffe, beispielsweise Quarzmehl oder dergleichen, zuzugeben. Schließlich kann es
15 zweckmäßig sein, mit geeigneten Farbstoffen bzw. Pigmenten einzufärben.

Die erfindungsgemäß aerob härtenden Kunststoffmassen liegen in der Regel als Mehrkomponentensysteme vor, wobei eine Komponente durch den polymerisierbaren Anteil aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, gegebenenfalls im Verschnitt mit polymeren Füllstoffen, Farbstoffen und dergleichen, gebildet ist während eine getrennte zweite Komponente die polymeren Organoborverbindungen enthält.
25 Diese Initiator-Komponente kann ausschließlich aus der hydroborierten Polymermatrix bestehen, es ist aber auch möglich, diesen Starter im Verschnitt mit Verdünnungsmitteln einzusetzen. Als Verdünnungsmittel kommen insbesondere nicht-hydroborierte Polymermassen und/oder
30 auch inerte Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel in Betracht. Zur Stabilisierung der Härterkomponente gegenüber Luft-sauerstoff wird die Abwesenheit oder die Gegenwart nur beschränkter Mengen an flüssigen Lösungsmitteln bevorzugt.

Die Erfindung betrifft damit insbesondere 2-Komponenten-Reaktionsklebstoffe, die neben einer an sich bekannten, die Klebstoffsubstanz bildenden Komponente als getrennt gelagerten Härter die oligomeren bzw. polymeren Organoborverbindungen der geschilderten Art aufweisen. Diese 2-komponentigen Reaktionsmassen können in bekannter Weise verarbeitet werden, beispielsweise durch Vermischen von Härter und polymerisierbarer Reaktionsmasse vor dem Auftrag des Klebstoffs auf das zu verklebende Gut. Die erfindungsgemäßen Massen sind aber auch für die Anwendung in den sogenannten "No-Mix-Klebstoffsystemen" geeignet.

Die neuen Klebstoffe zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei Raumtemperatur eine hohe Härtungsgeschwindigkeit haben und bereits nach kurzer Zeit gute Festigkeiten auf einer Vielzahl von unterschiedlichen Oberflächen aufweisen. Hervorzuheben ist insbesondere, daß auch auf feuchten Oberflächen eine schnelle und gute Haftung erzielt wird. Die Klebstoffe können demnach eingesetzt werden als sogenannte Konstruktionsklebstoffe zur Verklebung von Metallen, Holz, Glas, Keramik, Kunststoffen. Darüber hinaus sind sie aber auch als dentalmedizinische Binde- und Füllmittel geeignet. Außerdem eignen sie sich zum Verbinden bzw. Verkleben von hartem Gewebe, insbesondere von Knochen oder auch von Zähnen. Die erfindungsgemäßen Klebstoffe können auch zum Verbinden von metallischen Oberflächen mit Knochen bzw. Zähnen oder vergleichbarem Hartgewebe eingesetzt werden.

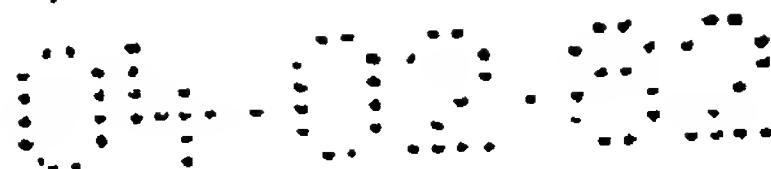
B e i s p i e l eA) Herstellung der oligomeren bzw. polymeren Olefine5 Allgemeine Herstellvorschrift für Polymerisate:

Ein Edelstahlautoklav mit Rührer und Temperaturmeß-
einheit wird mit Acrylsäureester, Lösungsmittel (Tet-
rahydrofuran - THF), Radikalstarter (Azobisobutter-
säurenitril - AIBN) und Regler (Thiophenol) beschickt
10 und verschlossen. Der Autoklav wird 3 mal mit Stick-
stoff (5 atm) gespült und anschließend über eine Do-
sierbombe mit Butadien(-1,3) beschickt. Die Polymeri-
sation wird 7 Stunden bei $60 \pm 1^\circ\text{C}$ unter Rühren
15 durchgeführt. Der Maximaldruck betrug 9 atm. Der An-
satz wird dem Autoklaven entnommen und Lösungsmittel
sowie nicht reagiertes Monomer am Rotationsverdampfer
entfernt. Die Zusammensetzungen der Ansätze und Poly-
mereigenschaften sind der Tabelle A (A 1 - A 4) zu
20 entnehmen.

Allgemeine Herstellvorschrift für Polykondensate:Polyester

25

In einem Dreihalskolben mit Rührer und Destillations-
brücke werden Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ABSA)
und Diol vorgelegt. Unter Stickstoff wird schnell auf
150 $^\circ\text{C}$ und dann im Verlauf von 3 Stunden von 150 $^\circ\text{C}$
30 auf 200 $^\circ\text{C}$ hochgeheizt. Dabei spaltet sich bereits
der größte Anteil des Reaktionswassers, der den
Umsatz der Esterkondensation anzeigt, ab. Man läßt
den Ansatz auf etwa 150 $^\circ\text{C}$ abkühlen, evakuiert vor-
sichtig auf 10 Torr und vervollständigt den Umsatz
35 bei 200 $^\circ\text{C}$ und 10 Torr. Das Produkt wird heiß abge-



D 6461

- 22 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

- 26 -

füllt. Die Zusammensetzung der Ansätze und die Polymereigenschaften sind der Tabelle A (A 6 - A 10) zu entnehmen.

5 Polyamide

- 10 In einen Dreihalskolben mit Rührer und Destillationsaufsatz wird das Amin vorgelegt und das Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ABSA) zügig unter Wasserkühlung zugegeben wobei darauf geachtet werden muß, daß die Reaktionstemperatur um 100 °C liegt, damit das Ammoniumsalz flüssig bleibt. Das Ammoniumsalz wird unter Stickstoff im Verlauf von 2 Stunden langsam auf 200 °C hochgeheizt. Dabei spaltet sich bereits der
- 15 größte Anteil des Reaktionswassers, der den Umsatz der Amidbildung anzeigt, ab. Man läßt den Ansatz auf etwa 150 °C abkühlen, evakuiert vorsichtig auf 10 Torr und vervollständigt die Amidbildung bei 200 °C und 10 Torr. Das Produkt wird heiß abgefüllt. Die Zusammensetzung der Ansätze und die Oligomer- beziehungsweise Polymereigenschaften sind der Tabelle A
- 20 (A 11- A 15) zu entnehmen.

25

30

35

Tabelle A

Übersicht über die dargestellten oligomeren und polymeren Olefine/Polymerisate

Nr.	Polymerisationsansatz					Ergebnisse		
	Eingesetzte Mengen Monomer g	AIBN g	Thiophenol g	THF g	mol-% Butadien im Monomer- gemisch	im Poly- mer ¹⁾	Eigen- schaften des Poly- mer	Umsatz %
A 1	Butadien Acrylsäure- methylester 21,6 137,8	1,6	0,92	35	20	38	hochvis- koses Öl	20
A 2	Butadien Acrylsäure- methylester 108 689	8,0	11,60	1400	20	44	viskoses Öl	17
A 3	Butadien Acrylsäure- butylester 270 641	8,0	11,60	1700	50	7,2	hochvis- koses Öl	73
A 4	Butadien Acrylsäure- butylester	4,0	-	1700	20	4,2	sehr hoch- viskoses Öl	85

1) Bestimmung erfolgte durch ¹H-NMR

513

3201731

Tabelle A, Fortsetzung

Polymerisationsansatz			Ergebnisse			
Nr.	eingesetzte Menge Edukt/g		Eigenschaften des Polymer	Säurezahl	Jodzahl	Mole Doppelbindung/100 g Oligomer/Polymer
A 6	Iso C ₈ ABSA 63,3	Hexamethylen-glycol 35,4	viskos, bräunlich	48	77,7	0,32
A 7	C ₁₀ ABSA 239	Hexamethylen-glycol 118	viskos, hellgelb	27	72,9	0,29
A 8	C ₁₆ ABSA 323	Hexamethylen-glycol 118	leicht viskos, bräunlich	42	55,0	0,24
A 9	Maleinsäure 232,16	Hexamethylen-glycol 236	fest, weiß	0	128	0,5
A 10	Maleinsäure 58,05 Adipinsäure 292,3	Hexamethylen-glycol 292	fest, weiß	4,2	20	0,08

Tabelle A, Fortsetzung

Polymerisationsansatz			Ergebnisse			
Nr.	eingesetzte Menge Edukt/g		Eigenschaften des Polymer	Aminzahl	Jodzahl	Mole Doppelbindung/100 g Oligomer/Polymer
A 11	Iso C ₈ ABSA 58,5	Trimethylhexamethyldiamin 43,8	viskos, braun	115	69,3	0,29
A 12	C ₁₀ ABSA 239	Trimethylhexamethyldiamin 158	niedrigviskos, hellbraun	115	76,2	0,26
A 13	C ₁₀ ABSA 169,7	Trimethylhexamethyldiamin 75,4	viskos, hellbraun	29	78,3	0,35
A 14	C ₁₆ ABSA 286	Trimethylhexamethyldiamin 139,9	niedrigviskos, braun-grün	98	60,7	0,22
A 15	C ₁₆ ABSA 195	Trimethylhexamethyldiamin 67,2	viskos, braun-grün	31	58,3	0,29

B) Herstellung der oligomeren bzw. polymeren Boralkyl-
starter

5 Zur Befreiung von Restsauerstoff werden die Oligo-
bzw. Polyolefine in der gleichen Menge THF gelöst und
das Lösungsmittel im Vakuum bei 10^{-4} Torr abgezogen.
In einer Glovebox werden erneut gleiche Gewichtsteile
frischdestilliertes, entgastes THF zugegeben und die
10 oligomeren bzw. polymeren Olefine gelöst. Unter voll-
ständigem Sauerstoffausschluß werden die in der Ta-
belle B aufgelisteten Mengen an 9-Borabicyclo[3.3.1]-
nonan (9-BBN) zugegebenen und das Gemisch so lange
gerührt, bis das 9-BBN quantitativ in Lösung gegangen
15 ist. Im Anschluß erhitzt man 1 Stunde unter Rühren
auf 60 °C. Das THF wird im Vakuum abgezogen und das
Vorratsgefäß verschlossen. Die Entnahme von Proben
erfolgt unter Schutzgas und völligem Sauerstoffaus-
schluß.

20

25

30

35

Tabelle B

Obersicht über die dargestellten oligomeren und polymeren Boralkyle

Nr.	Eingesetztes Olefin	9-BBN	Modifizierungsgrad an der Doppelbindung	Eigenschaften
	B	g	1	
B 1	A 1 / 10	1,0	22	hochviskos
B 2	A 2 / 10	1,0	18	viskos
B 3	A 3 / 10	0,72	100	hochviskos
B 4	A 4 / 10	0,4	100	zähviskos
B 5	Poly(cis-1,4-butadien- 1,3)	0,7 / 10	3	viskos

1) Polyol 130 der CWH, Huls

Patentanmeldung

D 6461

3201731

- 27 -

- 34 -

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Tabelle B, Fortsetzung

Obersicht über die dargestellten oligomeren und polymeren Boralkyle

Nr.	Eingesetztes Olefin g	9-BBN g	Modifizierungsgrad an der Doppelbindung %	Eigenschaften
B 6	A 6 / 50	19,5	100	homogen, zäh, orange
B 7	A 7 / 50	17	100	homogen, hochviskos, hellgelb
B 8	A 8 / 50	14,6	100	homogen, hochviskos, hellgelb
B 9	A 9 / 50	15,4	50	homogen, hochviskos, rotbraun
B 10	A 10 / 50	4,8	100	Pulver, hellgelb

Tabelle B, Fortsetzung

Obersicht über die dargestellten oligomeren und polymeren Boralkyle

Nr.	Eingesetztes Olefin	9-BBN	Modifizierungsgrad an der Doppelbindung		Eigenschaften
			g	g	
B 11	A 11 / 50	17,7	100		homogen, fest, orange
B 12	A 12 / 50	15,8	100		homogen, fest, hellgelb
B 13	A 13 / 50	21,4	100		homogen, fest, orange
B 14	A 14 / 50	13,5	100		homogen, zäh, gelb
B 15	A 15 / 50	17,7	100		homogen, viskos, gelb-orange

C) Verwendung der oligomeren bzw. polymeren Boralkylen
als Härter für Monomerklebstoffe

Allgemeine Vorschrift

5

In einem Becherglas wurden 40 g Polymethacrylsäure-
methylester (PMMA, handelsübliches Pulver "Plexigum
MB 319" der Firma Röhm, Darmstadt in 45 g Methacryl-
säuremethylester (MMA) und 5 g Methacrylsäure (MAA)
unter Rühren gelöst. Zu jeweils 5 g dieser Mischung
wurden unter weiterem intensiverem Rühren zwischen
1,5 und 23 Gew.-% der bereits unter B beschriebenen
oligomeren bzw. polymeren Boralkylstarter (siehe
Tabellen C 1 - C 15) zugegeben. Die Topfzeiten der
Mischungen variieren zwischen 1 und 13 Minuten. Mit
diesen Klebstoffen wurden innerhalb der Topfzeit
sandgestrahlte und entfettete Eisenbleche verklebt
und nach 24 Stunden die Festigkeiten im Zug-
scherversuch nach DIN 53 281 / 3 gemessen. Die Ergeb-
nisse sind in den Tabellen 1 - 5 zusammengestellt.

20

Zum Nachweis der hohen Stabilität der dargestellten
oligomeren bzw. polymeren Boralkyle gegenüber Luft-
sauerstoff wurden sie in einer weiteren Versuchsreihe
im offenen Gefäß zwischen 24 und 72 Stunden an der
Luft gelagert und im Anschluß als Härter eingesetzt
und getestet. Die Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten
sind in den Tabellen C 1 - C 15 in Klammern gesetzt.

25

30

35

3201731

D 6461

- 21 -

Henkel KGaA
ZR-FE/PatenteTabelle C 1

35

Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten auf sandgestrahlten
und entfetteten Eisenblechprüfkörpern bei der Härtung
5 von Methacrylatklebstoffen (40 g PMMA, 45 g MMA, 5 g
MAS) mit dem oligomeren Borarkyl aus Beispiel B 1.

10	Härterkonzentration	Topfzeit	Zugscherfestigkeiten
	Gew.-%	min	Nmm ⁻²
	1,5	10	19
	3	10	20
	5	5	24
15	10	5	12
	23	2	9

Tabelle C 2

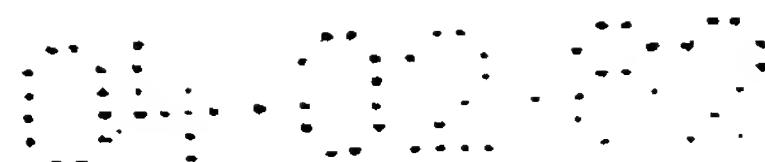
20

Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten auf sandgestrahlten
und entfetteten Eisenblechprüfkörpern bei der Härtung
von Methacrylatklebstoffen (40 g PMMA, 45 g MMA, 5 g
MAS) mit dem oligomeren Boralkyl aus Beispiel B 2.

25

30	Härterkonzentration	Topfzeit	Zugscherfestigkeiten
	Gew.-%	min	Nmm ⁻²
	1,5	10 (12)	21 (10)
	3	5 (7)	25 (24)
	5	5 (5)	29 (30)
	10	5 (5)	27 (28)
	23	5 (4)	13 (24)

35



D 6461

- 32 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

- 36 -

Bei den in Klammern gesetzten Meßergebnissen wurde der Boralkylhärter vor der Verwendung 24 Stunden bei Raumtemperatur an der Luft gelagert.

5 Tabelle C 3

Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten auf sandgestrahlten und entfetteten Eisenblechprüfkörpern bei der Härtung von Methacrylatklebstoffen (40 g PMMA, 45 g MMA, 5 g MAS) mit dem oligomeren Boralkyl aus Beispiel B 3.

	Härterkonzentration	Topfzeit	Zugscherfestigkeiten	
	Gew.-%	min	Nmm ⁻²	
15		8 (11)	16	(5)
	1,5	9 (8)	27	(14)
	3	4 (5)	29	(28)
	5	3 (4)	28	(27)
	10	3 (3)	26	(24)
	23			
20				

Bei den in Klammern gesetzten Meßergebnissen wurde der Boralkylhärter vor der Verwendung 72 Stunden bei Raumtemperatur an der Luft gelagert.

30

35

Tabelle C 4

Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten auf sandgestrahlten
und entfetteten Eisenblechprüfkörpern bei der Härtung
5 von Methacrylatklebstoffen (40 g PMMA, 45 g MMA, 5 g
MAS) mit dem polymeren Boralkyl aus Beispiel B 4.

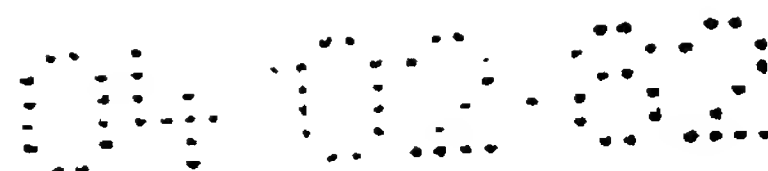
10	Härterkonzentration	Topfzeit	Zugscherfestigkeiten
	Gew.-%	min	Nmm ⁻²
	1,5	4 (11)	0 (0)
	3	2,5 (11)	16 (0,4)
	5	2 (9)	15 (0,8)
15	10	1,5 (3)	19 (3,5)
	23	1,5 (2)	9 (13)

Bei den in Klammern gesetzten Meßergebnissen wurde der
20 Boralkylhärter vor der Verwendung 24 Stunden bei Raum-
temperatur an der Luft gelagert.

Tabelle C 5

25 Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten auf sandgestrahlten
und entfetteten Eisenblechprüfkörpern bei der Härtung
von Methacrylatklebstoffen (40 g PMMA, 45 g MMA, 5 g
MAS) mit dem oligomeren Boralkyl aus Beispiel B 5.

3201731



D 6461

- 34 - 38 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

	Härterkonzentration	Topfzeit	Zugscherfestigkeiten
	Gew.-%	min	Nmm ⁻²
5	1,5	2,5 (8)	9 (1)
	3	3 (7)	18 (8)
	5	2 (2)	21 (16)
	10	2 (2)	17 (17)
	23	1 (1)	2 (3)
10			

Bei den in Klammern gesetzten Meßergebnissen wurde der Boralkylhärter vor der Verwendung 24 Stunden bei Raumtemperatur an der Luft gelagert.

15

Tabelle C 6

Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten auf sandgestrahlten und entfetteten Eisenblechprüfkörpern bei der Härtung von Methacrylatklebstoffen (40 g PMMA, 45 g MMA, 5 g MAS) mit dem oligomeren Boralkyl aus Beispiel B 6

	Härterkonzentration	Topfzeit	Zugscherfestigkeiten
	Gew.-%	min.	Nmm ⁻²
25	1,5	7	17
	3	5 (6)	26 (26)
	5	4 (4,5)	27 (28)
30	10	3 (4)	26 (30)
	23	2,5 (3)	20 (24)

35

3201731

- 39 -

D 6461

- 25 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

Bei den in Klammern gesetzten Meßergebnissen wurde der Boralkylhärter vor der Verwendung 48 Stunden bei Raumtemperatur an der Luft gelagert.

5 Tabelle C 7

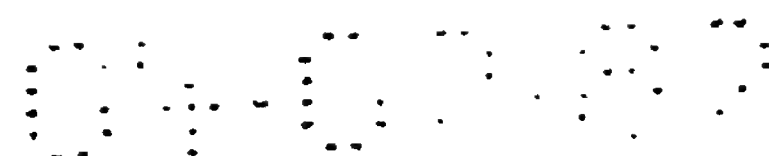
Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten auf sandgestrahlten und entfetteten Eisenblechprüfkörpern bei der Härtung von Methacrylatklebstoffen (40 g PMMA, 45 g MMA, 5 g MAS) mit dem oligomeren Boralkyl aus Beispiel B 7.

	Härterkonzentration Gew.-%	Topfzeit min	Zugscherfestigkeiten Nmm ⁻²
15	1,5	6	9
	3	5 (6)	23 (21)
	5	4 (5)	25 (27)
20	10	4 (4)	22 (23)
	23	2,5 (0,5)	15 (18)

25 Bei den in Klammern gesetzten Meßergebnissen wurde der Boralkylhärter vor der Verwendung 24 Stunden bei Raumtemperatur an der Luft gelagert.

30

35



D 6461

- 36 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

- 40 -

Tabelle C 8

Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten auf sandgestrahlten
und entfetteten Eisenblechprüfkörpern bei der Härtung
5 von Methacrylatklebstoffen (40 g PMMA, 45 g MMA, 5 g
MAS) mit dem oligomeren Boralkyl aus Beispiel B 8.

	Härterkonzentration Gew.-%	Topfzeit min	Zugscherfestigkeiten Nmm ⁻²
10	1,5	8	12
	3	6 (8)	20 (16)
	5	4 (5,5)	24 (26)
15	10	3,5 (4)	21 (24)
	23	2 (2)	13 (16)

20

Bei den in Klammern gesetzten Meßergebnissen wurde der
Boralkylhärter vor der Verwendung 48 Stunden bei Raum-
temperatur an der Luft gelagert.

25 Tabelle C 9

Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten auf sandgestrahlten
und entfetteten Eisenblechprüfkörpern bei der Härtung
von Methacrylatklebstoffen (40 g PMMA, 45 g MMA, 5 g
30 MAS) mit dem oligomeren Boralkyl aus Beispiel B 9.

Age Group	Total (%)	Female (%)	Male (%)	Unknown (%)
18-24	100	85	15	0
25-34	75	70	30	0
35-44	50	55	45	0
45-54	25	40	60	0
55-64	10	25	75	0
65+	0	15	85	0

- 27 -

KGaA

- 44 -

	1,5	12 (9)	25 (23)
5			
	3	12 (5,5)	30 (27)
	5	11,5 (4,5)	32 (29)
10	10	8,5 (3,5)	26 (29)
	23	5 (3)	20 (27)

Bei den in Klammern gesetzten Meßergebnissen wurde der
15 Boralkylhärter vor der Verwendung 24 Stunden bei Raum-
temperatur an der Luft gelagert.

Tabelle C 10

20 Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten auf sandgestrahlten und entfetteten Eisenblechprüfkörpern bei der Härtung von Methacrylatklebstoffen (40 g PMMA, 45 g MMA, 5 g MAS) mit dem oligomeren Boralkyl aus Beispiel B 10.

25	Härterkonzentration Gew.-%	Topfzeit min	Zugscherfestigkeiten Nmm ⁻²
	1,5	7 (9,5)	27 (3)
30	3	6,5 (13,5)	29 (11)
	5	6,5 (12)	28 (24)
	10	6,5 (11)	29 (21)
35	23	6 (20)	27 (1)

3201731

04.05.85

D 6461

- 88 -
- 42 -

Henkel KGaA
2R-FE/Patente

Bei den in Klammern gesetzten Meßergebnissen wurde der Boralkylhärter vor der Verwendung 24 Stunden bei Raumtemperatur an der Luft gelagert.

5 Tabelle C 11

Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten auf sandgestrahlten und entfetteten Eisenblechprüfkörpern bei der Härtung von Methacrylatklebstoffen (40 g PMMA, 45 g MMA, 5 g MAS) mit dem oligomeren Boralkyl aus Beispiel B 11.

	Härterkonzentration Gew.-%	Topfzeit min	Zugscherfestigkeiten Nmm ⁻²
15	1,5	4 (6)	17 (17)
	3	4 (5)	18 (24)
	5	3 (5)	16 (27)
20	10	2 (3)	8 (21)
	23	1,5 (2)	4 (13)

25 Bei den in Klammern gesetzten Meßergebnissen wurde der Boralkylhärter vor der Verwendung 24 Stunden bei Raumtemperatur an der Luft gelagert.

30

35

Tabelle C 12

Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten auf sandgestrahlten und entfetteten Eisenblechprüfkörpern bei der Härtung von Methacrylatklebstoffen (40 g PMMA, 45 g MMA, 5 g MAS) mit dem oligomeren Boralkyl aus Beispiel B 12.

	Härterkonzentration Gew.-%	Topfzeit min	Zugscherfestigkeiten Nmm ⁻²
10	1,5	12 (11)	14 (13)
	3	9 (10)	27 (17)
15	5	7 (5)	30 (26)
	10	5 (4)	26 (23)
	23	3 (3)	20 (11)

20

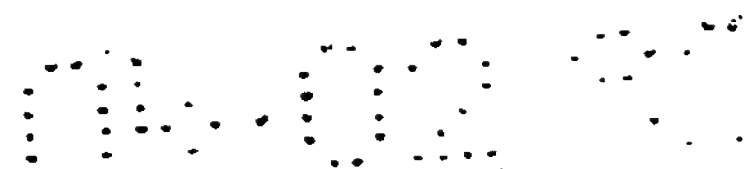
Bei den in Klammern gesetzten Meßergebnissen wurde der Boralkylhärter vor der Verwendung 24 Stunden bei Raumtemperatur an der Luft gelagert.

25 Tabelle C 13

Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten auf sandgestrahlten und entfetteten Eisenblechprüfkörpern bei der Härtung von Methacrylatklebstoffen (40 g PMMA, 45 g MMA, 5 g MAS) mit dem oligomeren Boralkyl aus Beispiel B 13

30

3201731



D 6461

- 40 -
- 44 -Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

	Härterkonzentration Gew.-%	Topfzeit min	Zugscherfestigkeiten Nmm ⁻²
5	1,5	8 (8)	20 (20)
	3	6 (6)	24 (25)
	5	5 (5)	25 (28)
10	10	4 (4)	18 (20)
	23	2,5 (2,5)	1 (12)

Bei den in Klammern gesetzten Meßergebnissen wurde der
 15 Boralkylhärter vor der Verwendung 24 Stunden bei Raum-
 temperatur an der Luft gelagert.

Tabelle C 14

20 Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten auf sandgestrahlten
 und entfetteten Eisenblechprüfkörpern bei der Härtung
 von Methacrylatklebstoffen (40 g PMMA, 45 g MMA, 5 g
 MAS) mit dem oligomeren Boralkyl aus Beispiel B 14.

	Härterkonzentration Gew.-%	Topfzeit min	Zugscherfestigkeiten Nmm ⁻²
30	1,5	8 (12)	8 (20)
	3	6 (10)	15 (18)
	5	5 (10)	18 (18)
35	10	3,5 (4)	17 (16)
	23	2 (3,5)	11 (12)

3201731

D 6461

- 41 -
45-

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

Bei den in Klammern gesetzten Meßergebnissen wurde der Boralkylhärter vor der Verwendung 24 Stunden bei Raumtemperatur an der Luft gelagert.

5 Tabelle C 15

Topfzeiten und Zugscherfestigkeiten auf sandgestrahlten und entfetteten Eisenblechprüfkörpern bei der Härtung von Methacrylatklebstoffen (40 g PMMA, 45 g MMA, 5 g
10 MAS) mit dem oligomeren Boralkyl aus Beispiel B 15.

	Härterkonzentration Gew.-%	Topfzeit min	Zugscherfestigkeiten Nmm ⁻²
15	1,5	8 (8)	21 (18)
	3	5,5 (6)	24 (28)
	5	3,5 (4)	19 (23)
20	10	4,5 (4)	15 (20)
	23	2,5 (3)	3,6 (16)

25 Bei den in Klammern gesetzten Meßergebnissen wurde der Boralkylhärter vor der Verwendung 24 Stunden bei Raumtemperatur an der Luft gelagert.

30 In völliger Analogie wurden Aluminium- und Buchenholzprüfkörper einfach überlappend verklebt und die Zugscherfestigkeiten ermittelt.

35 Zusätzlich wurden Klebstoffe auf der Basis Triethylenglykoldimethacrylat und Bisphenol A-dimethacrylat (Diacyrl 101, Firma AKZO Chem.) mit den Härtern aus den

3201731

04.03.82

D 6461

- 42 -
- 46 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

Beispielen B 2 und B 3 polymerisiert. Mit ihnen wurden
Eisen- und Aluminiumbleche einfach überlappend verklebt.
Die Ergebnisse der Zugscherfestigkeitsmessungen sind der
Tabelle C 16 zu entnehmen. Die Prüfkörper wurden
5 zwischen Verkleben und Zerreißen 24 Stunden bei
Raumtemperatur gelagert.

10

15

20

25

30

35

Tabelle C 16

Zugscherfestigkeiten bei der Verklebung von Methacrylatklebstoffen mit den oligomeren Boralkylen aus Beispiel B 2 und B 3

Klebstoff			Härter		verklebtes Material	Zugscherfestigkeit Nmm ⁻²
Monomer 1	Monomer 2	Polymer	Nr.	Konz./Gew.-%		
Methylmeth- acrylat 45 g	Methacryl- säure 5 g	Polymethyl- methacrylat 40 g	B 2	5	Aluminium	8
			B 3	5	Buchenholz	3
					Aluminium	14
Triethylen- glycoldimeth- acrylat 75 g	Methacryl- säure 5 g	Polymethyl- methacrylat 20 g	B 2	3	Eisen	14
					Aluminium	9
			B 3	3	Eisen	14
Diacryl 101 75 g	Methacryl- säure 5 g	Polymethyl- methacrylat 20 g	B 2	3	Eisen	10
					Aluminium	11
			B 3	3	Eisen	10
					Aluminium	10

3201731
- 47 -